

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Yong-Tae KIM, *et al.*

Art Unit: TBD

Appl. No.: Unassigned

Examiner: TBD

Filed: Concurrently Herewith

Atty. Docket: 6161.0070.AA

For: **NEGATIVE ELECTRODE FOR
LITHIUM BATTERY AND LITHIUM
BATTERY COMPRISING SAME**

Claim For Priority Under 35 U.S.C. § 119 In Utility Application

Commissioner for Patents
Alexandria, VA 22313

Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed to the following priority document(s), filed in a foreign country within twelve (12) months prior to the filing of the above-referenced United States utility patent application:

Country	Priority Document Appl. No.	Filing Date
KOREA	10-2002-0057577	September 23, 2002

A certified copy of Korean Patent Application No. 10-2002-0057577 is submitted herewith. Prompt acknowledgment of this claim and submission is respectfully requested.

Respectfully submitted,



Philip D. Lane, Ph.D.
Reg. No. 41,140

Hae-Chan Park,
Reg. No. 50,114

Date: September 17, 2003

McGuireWoods LLP
1750 Tysons Boulevard, Suite 1800
McLean, VA 22102
Telephone No. 703-712-5365
Facsimile No. 703-712-5280

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0057577
Application Number

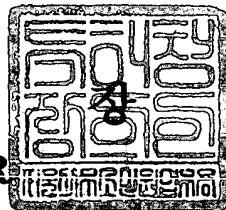
출원년월일 : 2002년 09월 23일
Date of Application SEP 23, 2002

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 07 월 10 일

특 허 청
COMMISSIONER





1020020057577

출력 일자: 2003/7/10

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2002.09.23
【발명의 명칭】	리튬 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 전지
【발명의 영문명칭】	NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM BATTERY AND LITHIUM BATTERY COMPRISING SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김용태
【성명의 영문표기】	KIM,YONG TAE
【주민등록번호】	741101-1030015
【우편번호】	121-110
【주소】	서울특별시 마포구 신수동 신촌삼익아파트 104동 1601호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최수석
【성명의 영문표기】	CHOI,SU SUK
【주민등록번호】	681010-1804827
【우편번호】	447-050
【주소】	경기도 오산시 부산동 779-1 주공3단지 313동 201호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최윤석
【성명의 영문표기】	CHOI,YUN SUK

【주민등록번호】	630314-1036419
【우편번호】	330-090
【주소】	충청남도 천안시 쌍용동 일성아파트 507동 401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이경희
【성명의 영문표기】	LEE, KYOUNG HEE
【주민등록번호】	710616-2036110
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 우성아파트 107동 405호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	5 면 5,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	29 항 1,037,000 원
【합계】	1,071,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 수명 특성과 용량 특성이 우수한 리튬 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것이다. 상기 리튬 전지용 음극은 리튬 금속 층; 및 상기 리튬 금속층 위에 코팅된 유기황 화합물(organosulfur compound)을 포함하는 보호층(protective layer)을 포함한다. 상기 유기황 화합물은 말단기에 티올기를 함유한 것이 바람직하며, 이러한 티올기를 가지는 유기황 화합물은 리튬 금속과 쉽게 착체를 형성할 수 있어 코팅에 유리하다. 또한 전기 음성도가 큰 S나 N을 다량 함유하고 있어 리튬 이온을 쉽게 배위하여 충전시 리튬 금속의 표면 위로 리튬 이온이 균일하게 석출(deposition) 되도록 하여 덴드라이트 형성을 억제할 수 있다.

【대표도】

도 3

【색인어】

리튬이차전지, 수명, 유기황 화합물, 전자전도성 고분자, 이온전도성 고분자

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 전지{NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM BATTERY AND LITHIUM BATTERY COMPRISING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 리튬 금속 음극의 단면도.

도 2는 각형 리튬 이온 전지의 단면도.

도 3은 실시예 및 비교예에 따라 제조된 셀의 수명특성을 보인 그래프.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명*

3: 전지 4: 전극조립체

5: 양극 6: 음극

7: 세퍼레이터 8: 케이스

11: 캡 플레이트 10: 리튬 금속 음극

20: 리튬 금속 30: 보호층

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<10> 산업상 이용 분야

<11> 본 발명은 리튬 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전기화학적 특성이 우수한 리튬 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것이다.

<12> 종래 기술

<13> 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다. 이러한 전지들은 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 전지의 용량, 수명, 전력량과 같은 전지의 성능 및 안전성과 신뢰성을 좌우하는 요소는 양극과 음극의 전기 화학 반응에 참여하는 활물질의 전기화학적 특성과 열적 안정성이다. 따라서 이러한 양극이나 음극 활물질의 전기화학적 특성을 개선하려는 연구가 계속적으로 진행되고 있다.

<14> 현재 사용되고 있는 전지용 활물질 중에서 리튬은 단위 질량당 전기 용량이 커서 고용량 전지를 제공할 수 있으며, 전기 음성도가 커서 고전압 전지를 제공할 수 있다. 그러나 리튬 금속 자체로는 안전성을 확보하는 데 문제가 있어 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션(intercalation), 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 탄소계 물질을 전지의 음극 활물질로 사용하고 있다.

<15> 상기 탄소계 물질로는 결정질계 탄소 물질과 비정질계 탄소 물질이 있다. 결정질 탄소로는 흑연(graphite)이 있으며, 비정질계 탄소로는 핏치(pitch)를 약 1000℃에서 열처리하여 얻는 소프트 카본과 고분자 수지를 탄화시켜서 얻는 하드 카본이 있다.

- <16> 리튬 이차 전지의 전압은 리튬-함유 금속 산화물의 양극 활물질과 탄소계 물질 등의 음극 활물질의 전기화학적 전위차로 결정된다. 흑연을 리튬 이차 전지의 음극에 적용할 경우, 흑연에 리튬 이온이 인터칼레이션될 때의 전위가 비정질계 탄소 물질 등의 다른 금속 산화물을 음극으로 사용하는 경우에 비해 낮으므로 양극과 음극의 전위차가 커서 고전압의 전지를 만들 수 있다. 또한 흑연은 리튬이 인터칼레이션되는 동안 일정한 전위를 유지하므로 전지의 전압 평탄성이 우수하며, 첫 번째 사이클의 쿨롱 효율이 우수하다는 장점이 있다. 여기서 쿨롱 효율이란 음극판으로 리튬 이온이 인터칼레이션된 양과 디인터칼레이션된 양의 비율을 나타낸 것으로서, 흑연의 경우 인터칼레이션된 양과 디인터칼레이션된 양이 거의 일치하므로 높은 쿨롱 효율을 가진다. 그러나, 흑연은 이론 용량이 372mAh/g을 넘지 못하고 실제 용량이 300mAh/g을 넘지 못하는 단점이 있다.
- <17> 비정질계 탄소 물질을 리튬 이온 이차 전지에 적용할 경우, 흑연계의 이론 용량을 초과하는 고용량을 얻을 수 있으나, 전압 평탄성이 좋지 못하고, 비가역 용량이 크고, 첫 번째 사이클의 쿨롱 효율이 낮다는 단점이 있다.
- <18> 상기와 같은 탄소계 물질보다 우수한 전기화학적 특성을 가지는 새로운 탄소재료를 개발하는 노력이 계속되고 있으나, 리튬 금속의 용량 특성에는 미치지 못하고 있다.
- <19> 한편 리튬 금속의 문제점을 해결하기 위한 방법으로 미국특허 제6,025,094호는 리튬 위에 리튬 실리케이트 등과 같은 무기물이 코팅된 음극이 기재되어 있고, 제 6,207,326호는 리튬 금속 표면이 질소나 할로젠 원소를 함유하는 필름으로 코팅된 음극이 기재되어 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <20> 상기한 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 수명 특성과 용량 특성이 우수한 리튬 전지용 음극을 제공하기 위한 것이다.
- <21> 본 발명의 다른 목적은 수명 특성과 용량 특성이 우수한 리튬 전지를 제공하기 위한 것이다.
- <22> 본 발명의 또 다른 목적은 수명 특성과 용량 특성이 우수한 리튬 전지용 음극의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <23> 상기한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 금속 층; 및 상기 리튬 금속층 위에 코팅된 유기황 화합물(organosulfur compound) 층을 포함하는 리튬 전지용 음극을 제공한다.
- <24> 본 발명은 또한 상기 음극을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.
- <25> 본 발명은 또한 상기 리튬 전지용 음극의 제조방법을 제공한다.
- <26> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <27> 리튬 금속을 음극으로 사용한 전지는 용량 특성과 전압 특성이 모두 우수하나, 충전이 진행됨에 따라 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인하여 전지단락에 의한 폭발 위험성이 있으며 수명 특성이 급격하게 열화되는 문제점이 있다.
- <28> 본 발명에서는 리튬 금속의 유기황 화합물로 코팅하여 표면을 안정화시킨 리튬 금속 음극을 제공한다. 이러한 리튬 금속 음극의 구조는 도 1에 도시되어 있다. 상기 리튬 금속 음극(10)은 리튬 금속 층(20); 및 상기 리튬 금속층(10) 위에 코팅된 유기황 화

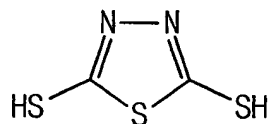
합물을 포함하는 보호층(30)을 포함한다. 리튬 금속 층(20)의 표면(20a)은 보호층의 일면(30b)과 인접해 있다. 이러한 보호층은 충전시 리튬 금속의 표면에 형성되는 덴드라이트의 형성을 방지하여 전지의 수명 특성을 향상시킬 뿐만 아니라 리튬 금속 표면에 공기중의 수분이나 산소와의 직접적인 접촉을 막아 리튬 금속의 산화를 방지할 수 있다.

<29> 상기 유기황 화합물로는 단량체 또는 고분자 모두 사용가능하나, 단량체인 유기황 화합물이 티올기를 더 많이 함유하고 있어 바람직하다.

<30> 상기 유기황 화합물의 구체적인 예로는 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸, 비스(2-머캅토-에틸)에테르, N,N'-디메틸-N,N'-디머캅토에틸렌-디아민, N,N,N',N'-테트라머캅토-에틸렌디아민, 폴리에틸렌이민 유도체, 2,4,6-트리머캅토타리아졸, N,N'-디머캅토-피페라진, 2,4-디머캅토피리미딘, 1,2-에탄디티올, 비스(2-머캅토-에틸)설파이드 또는 이들 중 2이상의 화합물을 혼합하여 사용할 수 있다. 이중에서 하기 화학식 1의 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸이 바람직하다.

<31> [화학식 1]

<32>



<33> 상기 유기황 화합물은 말단기에 티올기를 함유한 것이 바람직하며, 이러한 티올기를 가지는 유기황 화합물은 리튬 금속과 쉽게 착체를 형성할 수 있어 코팅에 유리하다. 또한 전기 음성도가 큰 S나 N을 다량 함유하고 있어 리튬 이온을 쉽게 배위하여 충전시 리튬 금속의 표면 위로 리튬 이온이 균일하게 석출(deposition) 되도록 하여 덴드라이트 형성을 억제할 수 있다.

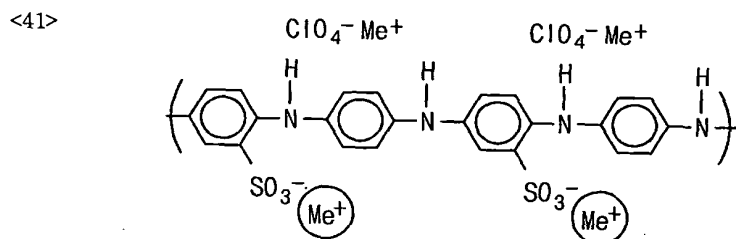
- <34> 상기 보호층(30)은 바람직하게는 50 내지 100 중량%, 더 바람직하게는 50 내지 70 중량%의 유기황 화합물을 포함한다. 유기황 화합물의 양이 50 중량% 미만이면 코팅 효과를 충분히 얻을 수 없다.
- <35> 상기 보호층(30)은 전자 전도성을 부여하면서 양이온 수송을 촉진하기 위하여 전자 전도성 고분자를 더 포함할 수 있다.
- <36> 상기 전자 전도성 고분자로는 폴리아닐린, 폴리(p-페닐렌), 폴리티오펜, 폴리(3-알킬티오펜), 폴리(3-알콕시티오펜), 폴리(크라운에테르티오펜), 폴리피롤, 폴리(디알킬-2,2'-비피리딘), 폴리피리딘, 폴리알킬피리딘, 폴리(2,2'-비피리딘), 폴리(디알킬-2,2'-비피리딘), 폴리피리미딘, 폴리디하이드로페난트렌, 폴리퀴놀린, 폴리이소퀴놀린, 폴리(1,2,3-벤조티아디아졸), 폴리(벤즈이미다졸), 폴리(퀴녹살린)(poly(quinoxaline)), 폴리(2,3-디아릴퀴녹살린), 폴리(1,5-나프티리딘)(poly(1,5-naphthyridine)), 폴리(1,3-시클로헥사디엔), 폴리(안트라퀴논), 폴리(Z-메틸안트라퀴논), 폴리(페로센), 폴리(6,6'-비퀴놀린) 등이 있다. 상기에서 알킬기는 1 내지 8 개의 탄소를 가지는 지방족 탄화수소를 의미한다. 상기 전자 전도성 고분자의 탄화수소가 술폰기로 치환되면 양이온 수송을 더 효과적으로 촉진할 수 있다.
- <37> 상기 전자 전도성 고분자를 전기적인 상태에 따라 분류하면, 상기 고분자의 에머랄딘 베이스(emeraldine base) 또는 도핑(doping) 상태로 분류할 수 있다. 상기 에머랄딘 베이스 상태의 고분자는 전기적으로 중성 상태의 폴리머를 의미한다. 상기 에머랄딘 베이스 상태의 고분자는 모노머만을 중합하거나 도펀트(dopant)로 도핑된 고분자를 디도핑(de-doping)하여 제조할 수 있다. 도핑된 고분자의 디도핑은 도펀트와 반응할 수 있는 물질을 첨가한 후, 세정(washing)하여 용이하게 실시할 수 있다. 상기 도핑 상태의

고분자는, 도펀트가 희석된 수용액 분위기에서 모노머를 중합하여 제조된다. 또한 도핑 상태의 고분자를 디도핑하여 에머랄딘 베이스 상태의 고분자를 만든 다음, 도펀트로 다시 도핑시켜 제조할 수도 있다. 이러한 도핑, 디도핑 및 재도핑 과정을 거친 도핑 상태의 고분자는 전기전도성과 가용성이 향상된다. 도핑 상태의 고분자는 도펀트와 결합하면서 전자를 잃어 "+" 전하를 띄며 "-" 전하를 띄는 도펀트와 결합하여 전기적으로 중성 상태로 존재한다.

<38> 상기 도펀트로는 고분자로부터 전자를 받아 "-" 전하를 띄는 물질이면 어느 것이어도 사용가능하며, 특별한 제한은 없다. 도펀트의 구체적인 예로는 Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl , ICl_3 , IBr , IF 등의 할로젠, PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , SO_3 등의 루이스 산, HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , FSO_3H , ClSO_3H , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 아미노산 등의 프로톤 산, FeCl_3 , FeOCl , TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , NbF_5 , NbCl_5 , TaCl_5 , MoF_5 , WF_6 , WCl_6 , UF_6 , LnCl_3 (Ln =란타노이드) 등의 전이금속 화합물, Cl^- , Br^- , I^- , Cl_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- 등의 전해질 음이온, $\text{R-SO}_3\text{H}$ 로 나타내어지는 술폰산(여기서, R 은 1 내지 12개의 탄소를 가지는 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 아랄킬기를 의미한다.), O_2 , $\text{XeOF}_4(\text{NO}_2^+)(\text{SbF}_6^-)$, $(\text{NO}_2^+)(\text{SbCl}_6^-)$, $(\text{NO}_2^+)(\text{BF}_4^-)$, $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$, AgClO_4 , H_2IrCl_6 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 등이 있다.

<39> 상기 전자 전도성 고분자중 하기 화학식 2로 나타내어지는 술폰산으로 치환되고 ClO_4^- 로 도핑된 폴리아닐린이 유기황 화합물과 분자상태의 접촉이 가능하여 바람직하게 사용될 수 있다. 하기 화학식 2의 술폰화 폴리아닐린에서 술폰기는 효과적으로 양이온 수송을 촉진할 수 있다.

<40> [화학식 2]



<42> 상기 식에서 Me는 알칼리 금속, 바람직하게는 리튬이다.

<43> 도펀트로는 작은 음이온부터 벌키(bulky)한 분자까지 모두 가능하나, 유기황 화합물과 효과적인 분자접촉을 하기 위해서는 주쇄사이에 d-spacing이 큰 경우가 유리하므로 도데실 벤젠 술폰산, p-톨루엔술폰산, 벤젠 술폰산, 옥틸벤젠 술폰산과 같은 거대 분자로 도핑되는 것이 유리하다.

<44> 상기 보호층(30)에 첨가되는 전자 전도성 고분자중 30% 이상이 도핑된 고분자인 것이 바람직하다. 도핑율이 30% 미만이면 낮은 전도성을 띄게 되어 효과적인 전도체로서의 역할을 할 수 없다.

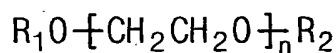
<45> 상기 보호층(30)에 첨가되는 전자 전도성 고분자는 0 내지 40 중량%의 양으로 첨가되는 것이 바람직하며, 20 내지 40 중량%로 첨가되는 것이 더 바람직하다. 전자 전도성 고분자의 함량이 지나치게 낮으면 전도체로서의 역할을 효과적으로 수행할 수 없어 바람직하지 않고, 전자 전도성 고분자의 함량이 40 중량%를 초과하면 유기황 화합물의 함량이 낮아져 바람직하지 않다.

<46> 상기 보호층(30)은 리튬 이온의 원활한 이동을 위하여 낮은 유리 전이온도를 가지며 상온에서도 분절 운동이 활발한 이온 전도성 고분자를 더 포함할 수 있다. 상기 이온 전도성 고분자는 약 20℃ 이하의 유리 전이온도를 가지는 것이 바람직하다. 이들 이

온 전도성 고분자의 구체적인 예로는 폴리(에틸렌옥사이드), 폴리(프로필렌옥사이드), 폴리(에틸렌숙시네이트), 폴리(에틸렌아디페이트), 폴리(에틸렌이민), 폴리(에피클로로히드린), 폴리(β -프로피오락톤), 폴리(N-프로필아지리딘), 폴리(알킬렌설파이드)(여기서 알킬기는 2 내지 6개의 탄소를 가지는 지방족 탄화수소를 의미한다), 폴리(에틸렌글리콜디아크릴레이트), 폴리(프로필렌글리콜디아크릴레이트), 폴리(에틸렌글리콜디메타크릴레이트), 폴리(프로필렌글리콜디메타크릴레이트) 등이 있다. 이 중에서 하기 화학식 3의 폴리에틸렌 옥사이드가 상온에서도 분절운동이 활발하여 바람직하게 사용될 수 있다.

<47> [화학식 3]

<48>



<49> (상기 식에서 R_1 과 R_2 는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, 바람직하게는 아크릴레이트기로 치환된 알킬기이다.)

<50> 상기 이온 전도성 고분자중 폴리에틸렌 옥사이드의 경우에는 분자량이 10,000 내지 600,000인 것이 바람직하다.

<51> 상기 이온 전도성 고분자는 보호층(30)에 0 내지 30 중량%의 양으로 첨가되는 것이 바람직하며, 효과적인 이온 수송을 위하여 10 중량% 내지 30 중량%의 양으로 첨가되는 것이 더 바람직하다. 이온 전도성 고분자의 함량이 지나치게 낮으면 리튬 이온의 원활한 이동을 저해할 수 있어 바람직하지 않고, 이온 전도성 고분자의 함량이 30 중량%를 초과하면 유기황 화합물의 함량이 낮아져 바람직하지 않다.

<52> 유기황 화합물을 리튬 금속의 표면에 코팅하는 방법은 유기황 화합물을 용매에 첨가하여 슬러리 상태의 코팅 조성물을 제조한 다음 이를 리튬 금속 표면에 코팅하여 제조

한다. 상기 용매로는 N-메틸 피롤리돈(NMP) 등이 사용가능하다. 상기 코팅 조성물에는 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 등을 더 첨가할 수 있다.

<53> 상기 코팅 조성물에는 이온 전도성 고분자가 아크릴레이트계 고분자인 경우 경화개시제 및 선택적으로 경화촉진제를 첨가하여 자외선 경화 또는 열경화함으로써 코팅막을 형성할 수 있다.

<54> 상기 경화개시제로는 디벤조일 퍼옥사이드, 숙시닉 에시드 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 디데카노일 퍼옥사이드와 같은 디알킬 퍼옥사이드류, 디큐밀 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산과 같은 디알킬 퍼옥사이드류, α-큐밀 퍼옥시 네오데카노에이트, 1,1-디메틸-3-히드록시부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, t-아밀퍼옥시 벤조에이트, t-부틸 퍼옥시 피발레이트와 같은 퍼옥시 에스테르류, 2,5-디하이드로퍼옥시-2,5-디메틸헥산, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드와 같은 3차 알킬 하이드로퍼옥사이드류, 1,1-디-(t-아밀퍼옥시)-시클로헥산, 2,2-디-(t-부틸퍼옥시)부탄, 에틸-3,3-디-(t-부틸퍼옥시)부틸레이트와 같은 퍼옥시 케탈류, 디(n-프로필)퍼옥시 디카보네이트, 디(sec-부틸)퍼옥시 디카보네이트, 디(2-에틸 헥실)퍼옥시 디카보네이트와 같은 퍼옥시 디카보네이트 류, 아조비스이소부티로니트릴과 같은 아조류 화합물 등이 사용될 수 있다.

<55> 상기 경화촉진제로는 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리에탄올 아민 또는 N-벤질디메틸아민 등이 사용가능하다.

<56> 코팅 조성물의 코팅 방법으로는 스핀코팅, 침적법(dipping), 스프레이, 캐스팅 등의 방법이 이용될 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다. 코팅한 후 진공 건조하고 롤링하여 유기황 화합물층이 코팅된 리튬 금속 음극을 제조한다.

<57> 상기 리튬 금속 음극은 모든 리튬 일차 전지 또는 리튬 이차 전지의 리튬 전지의 음극으로 사용될 수 있다. 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형 또는 코인형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있다. 이 중에서 각형 리튬 이온 전지의 구조는 도 2에 도시되어 있다. 상기 각형 리튬 이온 전지(3)는 양극(5), 음극(6) 및 상기 양극(5)과 음극(6) 사이에 존재하는 세퍼레이터(7)를 포함하는 전극조립체(4)를 케이스(8)에 넣은 다음, 케이스(8)의 상부에 전해액을 주입하고 캡 플레이트(11)로 밀봉하여 조립한다.

<58> 본 발명의 전지에 사용되는 양극은 리튬 함유 금속 산화물, 리튬 함유 칼코게나이드 화합물, 실퍼 화합물, 전도성 고분자 등의 양극 활물질을 포함한다. 또한 양극과 음극에 존재하는 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다. 전지에 충전되는 전해질로는 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등이 사용가능하며, 이에 한정되는 것은 아니다.

<59> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<60> 실시예 1: 리튬 금속 음극의 제조

<61> 유기황 화합물로 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸(Aldrich 사 제품) 2g을 N-메틸-2-피롤리돈 5g에 용해시킨 다음 Cl^- 로 35% 도핑된 술폰화 폴리아닐린(Aldrich 사 제품) 1g을 첨가하고 폴리에틸렌옥사이드(중량 평균 분자량: 10,000, Aldrich 사 제품) 0.5g을 첨가하여 코팅 조성물을 제조하였다. 이 코팅 조성물을 5,000 rpm으로 3시간 이상 교반하여 균일한 슬러리를 얻었다. 여기에 이소프로필알콜을 첨가하여 점도를 조절한 다음 스프레이건으로 리튬 금속의 표면 위에 스프레이 코팅하여 도 1의 구조를 가지는 리튬 금속 음극을 제조하였다.

<62> 실시예 2: 리튬 금속 음극의 제조

<63> 유기황 화합물로 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸(Aldrich 사 제품) 2g을 N-메틸-2-피롤리돈 5g에 용해시킨 다음 도데실 벤젠 술폰산으로 35% 도핑된 술폰화 폴리아닐린(Aldrich 사 제품) 1g을 첨가하고 폴리에틸렌옥사이드(중량 평균 분자량: 10,000, Aldrich 사 제품) 0.5g을 첨가하여 코팅 조성물을 제조하였다. 이 코팅 조성물을 5,000 rpm으로 3시간 이상 교반하여 균일한 슬러리를 얻었다. 여기에 이소프로필알콜을 첨가하여 점도를 조절한 다음 스프레이건으로 리튬 금속의 표면 위에 스프레이 코팅하여 도 1의 구조를 가지는 리튬 금속 음극을 제조하였다.

<64> 비교예 1

<65> 코팅되지 않은 리튬 금속을 음극으로 사용하였다.

<66> 실시예 3: 리튬 이차 전지의 제조

<67> 정제된(sublimed) 황(Aldrich 사 제품)을 이소프로필알콜에 첨가한 후 불밀하여 평균입도가 $5\mu\text{m}$ 가 되도록 분쇄하였다. 여기에 도전제와 바인더를 넣고 불밀하여 아세토니트릴 용매하에서 믹싱하였다. 도전제로는 수퍼-P(MMX 카본사 제품)를 사용하였으며, 바인더로는 폴리에틸렌옥사이드(수평균 분자량=5,000,000, Aldrich 사 제품)를 사용하였다. 황:도전제;바인더의 중량 혼합비는 60:20:20으로 하였다. 균일하게 분산된 점성의 슬러리를 탄소 코팅된 Al 포일(REXAM) 위에 붓고 닥터 블레이트를 이용하여 양극 필름을 제조하였다. 이 양극 및 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 리튬 금속 음극을 사용하여 수분이 제어되는 글로브 박스에서 바이셀(bicell) 타입의 셀을 조립하였다. 이때 전해질은 1,3-디옥솔란/디글라임/설포란/디메톡시에탄(50/20/10/20의 부피비)에 $1\text{M LiSO}_3\text{CF}_3$ 를 첨가한 용액을 사용하였다.

<68> 상기 실시예 및 비교예의 코인 셀을 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 5시간 30분의 충전시간 또는 2.8V의 종지 전압조건 중 먼저 도달될 때 충전을 종료하였고, $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류로 방전시켜 수명특성을 평가하였다. 그 결과를 도 3에 도시하였다. 도 3에 도시된 바와 같이 실시예 1 및 2의 셀이 비교예 1에 비하여 수명특성이 우수함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<69> 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기황 화합물이 코팅된 리튬 금속을 음극으로 사용하면 충전시 덴드라이트 형성으로 인한 수명 단축 문제를 해결할 수 있다. 또한 리튬 금속 표면에 공기중의 수분이나 산소와의 직접적인 접촉을 막아 리튬 금속의 산화를 방지할 수 있다.

<70> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

리튬 금속 층; 및 상기 리튬 금속층 위에 코팅된 유기황 화합물을 포함하는 보호층을 포함하는 리튬 전지용 음극.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 유기황 화합물로는 티올기를 함유하는 유기황 화합물인 리튬 전지용 음극.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 유기황 화합물은 단량체 또는 고분자 형태인 리튬 전지용 음극.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 유기황 화합물은 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸, 비스(2-머캅토-에틸)에테르, N,N'-디메틸-N,N'-디머캅토에틸렌-디아민, N,N,N',N'-테트라머캅토-에틸렌디아민, 폴리에틸렌이민 유도체, 2,4,6-트리머캅토타리아졸, N,N'-디머캅토-피페라진, 2,4-디머캅토퍼리미딘, 1,2-에탄디티올, 및 비스(2-머캅토-에틸)설파이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 리튬 전지용 음극.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 보호층은 50 내지 100 중량%의 유기황 화합물을 포함하는 것인 리튬 전지용 음극.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 보호층은 전자 전도성을 부여하고 양이온 수송을 촉진하는 전자 전도성 고분자를 더 포함하는 것인 리튬 전지용 음극.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 전자 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리(p-페닐렌), 폴리티오펜, 폴리(3-알킬티오펜), 폴리(3-알콕시티오펜), 폴리(크라ウン에테르티오펜), 폴리피롤, 폴리(디알킬-2,2'-비피리딘), 폴리피리딘, 폴리알킬피리딘, 폴리(2,2'-비피리딘), 폴리(디알킬-2,2'-비피리딘), 폴리피리미딘, 폴리디하이드로페난트렌, 폴리퀴놀린, 폴리이소퀴놀린, 폴리(1,2,3-벤조티아디아졸), 폴리(벤즈이미다졸), 폴리(퀴녹살린)(poly(quinoxaline)), 폴리(2,3-디아릴퀴녹살린), 폴리(1,5-나프티리딘)(poly(1,5-naphthyridine)), 폴리(1,3-시클로헥사디엔), 폴리(안트라퀴논), 폴리(Z-메틸안트라퀴논), 폴리(페로센), 및 폴리(6,6'-비퀴놀린)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 리튬 전지용 음극.

【청구항 8】

제6항에 있어서, 상기 전자 전도성 고분자는 에머랄딘 베이스(emeraldine base) 고분자 또는 도핑(doping) 상태의 고분자인 리튬 전지용 음극.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 도핑 상태의 고분자는 "-" 전하를 띄는 도펀트와 반응시켜 제조되며, 상기 도펀트는 할로젠, 루이스 산, 프로톤 산, 전이금속 화합물, 전해질 음이온, 술폰산, O_2 , $XeOF_4(NO_2^+)(SbF_6^-)$, $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$, $(NO_2^+)(BF_4^-)$, FSO_2OOSO_2F , $AgClO_4$,

H_2IrCl_6 , 및 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 리튬 전지용 음극.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 할로젠은 Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl , ICl_3 , IBr , 및 IF 로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 상기 루이스 산은 PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , 및 SO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 상기 프로톤산은 HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , FSO_3H , ClSO_3H , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 및 아미노산으로부터 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 상기 전해질 음이온은 Cl^- , Br^- , I^- , Cl_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- 으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 술폰산은 $\text{R-SO}_3\text{H}$ 로 나타내어지는 술폰산(여기서, R은 1 내지 12개의 탄소를 가지는 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 아랄킬기를 의미함.)이고, 상기 전이금속 화합물은 FeCl_3 , FeOCl , TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , NbF_5 , NbCl_5 , TaCl_5 , MoF_5 , WF_6 , WCl_6 , UF_6 , 및 LnCl_3 (Ln=란타노이드)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 전지용 음극.

【청구항 11】

제8항에 있어서, 상기 도핑 상태의 고분자는 "-" 전하를 띄는 도펀트와 반응시켜 제조되며, 상기 도펀트는 도데실 벤젠 술폰산, p-톨루엔술폰산, 벤젠 술폰산, 및 옥틸벤젠 술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 술폰산인 리튬 전지용 음극.

【청구항 12】

제6항에 있어서, 상기 전자 전도성 고분자중 30% 이상이 도핑된 전자 전도성 고분자인 리튬 전지용 음극.

【청구항 13】

제6항에 있어서, 상기 보호층에 첨가되는 전자 전도성 고분자의 양은 0 내지 40 중량%인 리튬 전지용 음극.

【청구항 14】

제1항에 있어서, 상기 보호층은 리튬 이온의 원활한 이동을 촉진시키기 위한 이온 전도성 고분자를 더 포함하는 리튬 전지용 음극.

【청구항 15】

제14항에 있어서, 상기 이온 전도성 고분자는 폴리(에틸렌옥사이드), 폴리(프로필렌옥사이드), 폴리(에틸렌숙시네이트), 폴리(에틸렌아디페이트), 폴리(에틸렌이민), 폴리(에피클로로히드린), 폴리(β -프로피오택톤), 폴리(N-프로필아지리딘), 폴리(알킬렌설파이드)(여기서 알킬기는 2 내지 6개의 탄소를 가지는 지방족 탄화수소를 의미한다), 폴리(에틸렌글리콜디아크릴레이트), 폴리(프로필렌글리콜디아크릴레이트), 폴리(에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 및 폴리(프로필렌글리콜디메타크릴레이트)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 고분자인 리튬 전지용 음극.

【청구항 16】

제15항에 있어서, 상기 이온 전도성 고분자는 10,000 내지 600,000의 분자량을 가지는 것인 리튬 전지용 음극.

【청구항 17】

제14항에 있어서, 상기 보호층에 첨가되는 이온 전도성 고분자의 양은 0 내지 30 중량%인 리튬 전지용 음극.

【청구항 18】

리튬 금속 층; 및 상기 리튬 금속층 위에 코팅된 유기황 화합물; 전자 전도성 고분자 및 이온 전도성 고분자를 포함하는 보호층을 포함하는 리튬 전지용 음극.

【청구항 19】

제18항에 있어서, 상기 유기황 화합물의 양은 50 내지 70 중량%이고, 상기 전자 전도성 고분자의 양은 20 내지 40 중량%이고, 상기 이온 전도성 고분자의 양은 10 내지 30 중량%인 리튬 전지용 음극.

【청구항 20】

유기황 화합물을 용매에 첨가하여 코팅조성물을 제조하는 단계; 및 이를 리튬 금속 표면에 코팅하여 보호층을 제조하는 단계를 포함하는 리튬 전지용 음극의 제조방법.

【청구항 21】

제19항에 있어서, 상기 코팅 조성물이 전자 전도성 고분자, 이온 전도성 고분자 및 이들의 혼합물을 더 포함하는 것인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

【청구항 22】

제20항에 있어서, 상기 전자 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리(p-페닐렌), 폴리티오펜, 폴리(3-알킬티오펜), 폴리(3-알콕시티오펜), 폴리(클라운에테르티오펜), 폴리피롤, 폴리(디알킬-2,2'-비피리딘), 폴리피리딘, 폴리알킬피리딘, 폴리(2,2'-비피리딘), 폴리(디알킬-2,2'-비피리딘), 폴리피리미딘, 폴리디하이드로페난트렌, 폴리퀴놀린, 폴리이소퀴놀린, 폴리(1,2,3-벤조티아디아졸), 폴리(벤즈이미다졸), 폴리(퀴녹살린)(poly(quinoxaline)), 폴리(2,3-디아릴퀴녹살린),

폴리(1,5-나프티리딘)(poly(1,5-naphthyridine)), 폴리(1,3-시클로헥사디엔), 폴리(안트라퀴논), 폴리(Z-메틸안트라퀴논), 폴리(페로센), 폴리(6,6'-비퀴놀린) 및 이들의 도핑된 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

【청구항 23】

제20항에 있어서, 상기 이온 전도성 고분자는 폴리(에틸렌옥사이드), 폴리(프로필렌옥사이드), 폴리(에틸렌숙시네이트), 폴리(에틸렌아디페이트), 폴리(에틸렌이민), 폴리(에피클로로히드린), 폴리(β -프로피오락톤), 폴리(N-프로필아지리딘), 폴리(알킬렌설파이드)(여기서 알킬기는 2 내지 6개의 탄소를 가지는 지방족 탄화수소를 의미한다), 폴리(에틸렌글리콜디아크릴레이트), 폴리(프로필렌글리콜디아크릴레이트), 폴리(에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 및 폴리(프로필렌글리콜디메타크릴레이트)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 고분자인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

【청구항 24】

제20항에 있어서, 상기 이온 전도성 고분자가 아크릴레이트계 고분자의 경우 상기 코팅 조성물이 디아실 퍼옥사이드류, 디알킬 퍼옥사이드류, 퍼옥시 에스테르류, 3차 알킬 하이드로퍼옥사이드류, 퍼옥시 케탈류, 퍼옥시 디카보네이트류, 및 아조류 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 경화개시제를 더 포함하는 것인 리튬 전지용 음극의 제조방법

【청구항 25】

제24항에 있어서, 상기 경화개시제는 디벤조일 퍼옥사이드, 숙시닉 에시드 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 디데카노일 퍼옥사이드, 디큐밀 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산, α-큐밀 퍼옥시 네오데카노에이트, 1,1-디메틸-3-히드록시부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, t-아밀퍼옥시 벤조에이트, t-부틸 퍼옥시 퍼발레이트, 2,5-디하이드로퍼옥시-2,5-디메틸헥산, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 1,1-디-(t-아밀퍼옥시)-시클로헥산, 2,2-디-(t-부틸퍼옥시)부탄, 에틸-3,3-디-(t-부틸퍼옥시)부틸레이트, 디(n-프로필)퍼옥시 디카보네이트, 디(sec-부틸)퍼옥시 디카보네이트, 디(2-에틸 헥실)퍼옥시 디카보네이트 및 아조비스이소부티로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

【청구항 26】

제20항에 있어서, 상기 이온 전도성 고분자가 아크릴레이트계 고분자의 경우 상기 코팅 조성물이 경화촉진제를 더 포함하는 것인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

【청구항 27】

제26항에 있어서, 상기 경화촉진제는 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리에탄올 아민 및 N-벤질디메틸아민으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

【청구항 28】

리튬 함유 금속 산화물, 리튬 함유 칼코게나이드 화합물, 설퍼 화합물, 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질을 포함하는 양극; 및

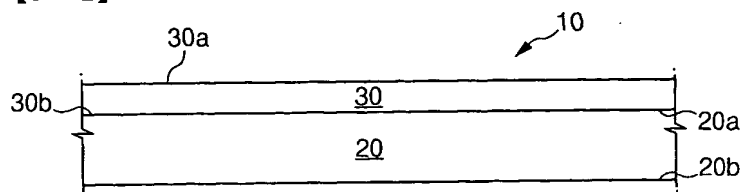
제 1항 내지 제19항중 어느 하나의 항에 따라 제조되는 음극
을 포함하는 리튬 전지.

【청구항 29】

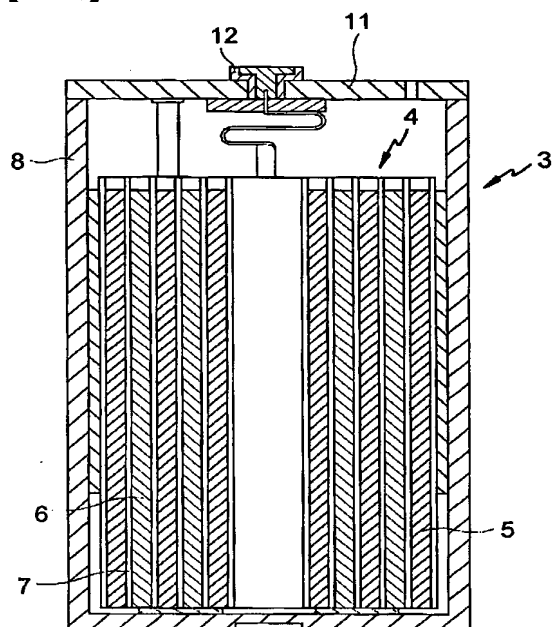
제28항에 있어서, 상기 리튬 전지는 리튬 일차 전지 또는 리튬 이차 전지인 리튬
전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

